

BEST AVAILABLE COPY

L2 ANSWER 246 OF 267 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 71:82598 CA
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Treatment of cellulose fibers with cationic
 polyethylene dispersions
 PA Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
 SO Fr., 4 pp.
 CODEN: FRXXAK
 DT Patent
 LA French
 IC D06M
 CC 39 (Textiles)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	FR 1557348		19690214	FR	
	DE 1594933			DE	
PRAI	DE		19670317		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
FR 1557348	IC	D06M

AB Cellulosic materials are impregnated with an aq. bath contg. .gtoreq.1 low-mol.-wt. compd. contg. N-hydroxymethyl and (or) N-alkoxymethyl groups, .gtoreq.1 acetalization catalyst, and a primary cationic polyethylene dispersion. Use of the primary cationic polyethylene dispersion results in an overall improvement in tech. properties, esp. the dry crease angle, wet crease angle, tear resistance, and Monsanto index, and allows products sensitive to anionic surfactants, e.g. waterproofing paraffin emulsions, to be added. Thus, cotton fabric was impregnated with 105 g./m.2 aq. bath contg. N,N'-bis(hydroxymethyl)hexahydropyrimidin-2-one 6.25, MgCl.6H2O 2, a 7:1 ethylene oxideisooctylphenol addn. product 0.2, and a 30% primary cationic polyethylene dispersion 5%. A similar fabric was impregnated with a similar aq. bath contg. 5% of a primary anionic polyethylene dispersion instead of the cationic dispersion. The 2 samples were squeezed to 80% impregnation, dried, and heated at 155.degree. for 5 min. to give finished samples having dry crease angles in the warp of 269.degree. and 239.degree., in the fill of 253.degree. and 230.degree., wet crease angles in the in the warp 279.degree. and 271.degree., in the fill 257.degree. and 255.degree., Monsanto indexes 5 and 4-5, and Elmendorf tear strengths 688 g. and 624 g., resp. N,N'-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-one was also used.

ST polyethylene cellulose fibers; cellulose fibers polyethylene; cationic polyethylene dispersions; cotton fabric impregnation; creaseproofing cotton fabric

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 144.216

Classification internationale :



N° 1.557.348

D 06 m

Procédé d'apprêtage des matières fibreuses cellulosiques.

Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT
résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 18 mars 1968, à 15^h 18^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 6 janvier 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 7 du 14 février 1969.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 17 mars 1967,
sous le n° B 91.655, au nom de la demanderesse.)

On sait déjà apprêter les matières fibreuses cellulosiques en les imprégnant avec un bain aqueux contenant au moins un composé défini de bas poids moléculaire, contenant des groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle, comme apprêt, et au moins un catalyseur d'acétalisation, et en faisant réagir les groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle les uns sur les autres, sur d'autres groupes des composés qui les contiennent ou sur la cellulose. Le but de ce traitement est surtout de réduire la tendance au froissement de la matière traitée. Selon les conditions dans lesquelles on effectue cette réaction, on peut influencer sur le degré d'apprêtage. Par « apprêtage thermique », c'est-à-dire par séchage de la matière imprégnée et chauffage à des températures supérieures à 130 °C, on obtient par exemple des angles de défroissement élevés à l'état sec et humide. Le chauffage peut suivre immédiatement le séchage, ou avoir lieu après un stockage assez long de la matière séchée; il est alors recommandé de transformer la matière imprégnée et séchée en vêtements avant le chauffage, et de chauffer le vêtement cousu et mis en forme. On obtient ainsi en outre une stabilisation des dimensions et de la forme de ces vêtements. Une autre possibilité connue consiste à effectuer la réaction à la température ordinaire ou à chaud pendant que la matière est encore humide et gonflée, ce qui améliore nettement les angles de défroissement à l'état humide. Enfin, on a également recommandé de ne sécher que partiellement la matière fibreuse imprégnée, par exemple jusqu'à une humidité résiduelle de 4 % à 30 %, et de laisser la réaction se faire en maintenant la matière à la même humidité pendant 1 à 30 heures. On obtient ainsi des angles de défroissement moyens à l'état sec.

On sait également incorporer au bain aqueux contenant l'apprêt et le catalyseur d'acétalisation

une dispersion de polyéthylène (adjuvant). On emploie dans ce but des dispersions primaires et secondaires de polyéthylène qui contiennent comme dispersifs les substances tensio-actives anioniques usuelles, telles que les alcanesulfonates, les alkylarènesulfonates, les sulfates d'alkyle, les sels alcalins d'acides gras ou résiniques, et éventuellement des émulsifiants non ioniques tels que les produits d'éthoxylation des alcools supérieurs, ou des colloïdes protecteurs tels que les sels alcalins de l'acide polyacrylique ou l'alcool polyvinylique. On entend par « dispersions primaires » les dispersions formées pendant la polymérisation de l'éthylène en présence des substances tensio-actives ci-dessus, tandis que les « dispersions secondaires » s'obtiennent par dispersion du polyéthylène déjà préparé. Ces dispersions sont employées seules ou avec des dispersions d'autres substances macromoléculaires insolubles dans l'eau, telles que les polyamides ou les polymères des esters acryliques et/ou méthacryliques, qui peuvent contenir d'autres monomères copolymérisés, afin de combattre les inconvénients des apprêts ci-dessus : elles améliorent surtout la résistance au déchirement, la résistance à la traction, la résistance au frottement et la cousabilité de la matière fibreuse. Mais on a constaté que leur activité ne suffit pas toujours à compenser suffisamment l'effet nocif de l'apprêt sur les fibres.

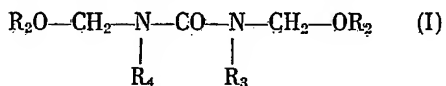
On a découvert qu'on pouvait combattre mieux que précédemment les inconvénients des apprêts en employant dans les procédés mentionnés plus haut une dispersion primaire cationique de polyéthylène comme dispersion de polyéthylène.

Les dispersions primaires cationiques de polyéthylène sont des dispersions obtenues dans la polymérisation de l'éthylène et contenant comme dispersifs des substances tensio-actives cationiques telles que les produits d'éthoxylation, les sels ou

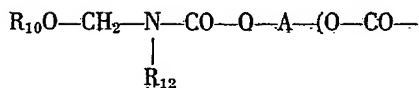
les produits de quaternisation des alkylamines ou arylalkylamines contenant au moins 10 atomes de carbone.

On emploie la dispersion primaire cationique de polyéthylène de la même manière que les adjuvants d'usage courant pour l'apprêtage des textiles, c'est-à-dire qu'on l'introduit dans le bain aqueux qui contient au moins un composé défini contenant des groupes N-hydroxyméthyle et/ou N-alcoxyméthyle et au moins un catalyseur d'acétalisation.

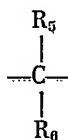
Les composés définis contenant des groupes N-hydroxyméthyle et/ou N-alcoxyméthyle sont bien connus et d'usage courant comme apprêts pour les matières fibreuses cellulosiques. Il s'agit de préférence de composés dont la masse moléculaire va jusqu'à 350 et qui contiennent un ou plusieurs groupes de formule $-\text{CH}_2-\text{OR}$ liés à des atomes d'azote, en particulier aux atomes d'azote de groupes carbonamide, R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur contenant de préférence 1 à 4 atomes de carbone. On préfère particulièrement les composés de formule générale :



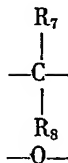
ou :



où R_1 et R_2 sont des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieurs, R_3 et R sont des radicaux de formule :



reliés directement ou par l'intermédiaire d'un groupe :



ou :



ou des atomes d'hydrogène, des radicaux alkyle inférieurs ou des groupes alcoyle inférieurs, R_5 , R_7 , R_{10} et R_{11} sont des atomes d'hydrogène ou des

groupes alkyle inférieurs, R_6 et R_8 sont des atomes d'hydrogène, des groupes hydroxyle, des groupes alkyle inférieurs ou des groupes alcoyle inférieurs, R_9 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxyalkyle inférieur, R_{12} et R_{13} sont des atomes d'hydrogène, des groupes alkyle inférieurs ou des groupes alcoxyméthyle inférieurs, A est un radical hydrocarboné aliphatique bivalent contenant 2 à 8 atomes de carbone, et $Z = 0$ ou 1.

Les groupes R_1 à R_8 et R_{10} à R_{13} peuvent être identiques ou différents. Parmi les groupes alkyle, hydroxyalkyle, alcoyle et alcoxyméthyle, on préfère ceux qui contiennent 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les composés de formule I utilisables figurent les alkylurées et les dialkylurées symétriques qui contiennent au moins deux groupes hydroxyméthyle et/ou groupes alcoxyméthyle inférieurs, telles que la N,N' - bis - hydroxyméthylurée, la N,N' - bis - méthoxyméthylurée, la N,N' - bis - butoxyméthylurée, la N,N',N' - tris - méthoxyméthyl - N - éthylurée et la N,N' - bis - éthoxyméthyl - N,N' - diméthylurée, les dérivés N,N' - bis - hydroxyméthylés et N,N' - bis - alcoxyméthylés de la N,N' - éthylène - urée (imidazolidine - 2 - one), de la N,N' - 1,2 - propylène - urée (4 - méthylimidazolidine - 2 - one), de la N,N' - 1,3 - propylène - urée (triméthylèneurée, hexahydropyridine - 2 - one), de la 5 - hydroxy - hexahydropyrimidine - 2 - one, des 4 - hydroxy - 5,5 - dialkyl - hexahydropyrimidones et 4 - alcoxy - 5,5 - dialkyl - hexahydropyrimidones à groupes alkyle et alcoyle inférieurs, de la hexahydro - 1,3,5 - triazine - 2 - one et de ses dérivés 5 - alkylés et 5 - hydroxyalkylés, de la mono - uréine du glyoxal (4,5 - dihydroxy - imidazolidine - 2 - one) et des urones.

Parmi les composés de formule II utilisables figurent des dérivés hydroxyméthylés et les dérivés alcoxyméthylés inférieurs des monoesters et diesters carbamiques (mono - uréthanes et diuréthanes), tels que le carbamate d'éthyle (uréthane proprement dit), les carbamates de propyle, de butyle et d'octyle, le N - méthyl - carbamate d'éthyle, le N - éthyl - carbamate de butyle, les diesters carbamiques et N - éthylcarbamiques de l'éthylène - glycol, du 1,3 - butanediol, du 1,4 - butanediol et du 1,6 - hexanediol.

Particulièrement importants en pratique sont les dérivés N - hydroxyméthylés et N - alcoxyméthylés des urées cycliques, surtout de l'éthylène - urée (imidazolidine - 2 - one), de la 1,3 - propylène - urée (4 - méthylimidazolidine - 2 - one), de la triméthylène - urée (hexahydropyrimidine - 2 - one), de l'urone non substituée, de la 4 - hydroxy - 5,5 - diméthyl - hexahydropyrimidine - 2 - one, de la 4 - méthoxy - 5,5 - diméthyl - hexahydropyrimidine - 2 - one, de la 4 - hydroxy - 5,5 - diéthyl - hexahy-

dropyrimidine - 2 - one et de la 4 - méthoxy - 5,5 - diéthyl - hexahydropyrimidine - 2 - one.

On peut aussi employer dans ce procédé d'autres composés définis contenant des groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle inférieurs, par exemple les dérivés N - hydroxyméthylés des aminotriazines telles que la mélamine, de l'ammeline et de l'ammélide, de la guanidine, de la cyano-guanidine et du biguanide, de la thio - urée et de l'acétylène - diurée (glycolurile).

Les composés définis contenant des groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle seront appelés « apprêts » dans ce qui suit.

Les catalyseurs d'acétalisation sont d'un emploi général dans l'apprêtage des matières fibreuses. On les désigne généralement (assez incorrectement) sous le nom de « catalyseurs de durcissement ». Il s'agit en général soit d'acides forts ou moyennement forts tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide maléique, l'acide chloracétique, l'acide trichloracétique, l'acide tartrique et l'acide citrique, ou de sels à acidité latente, c'est-à-dire de sels qui sont neutres ou peu acides par eux-mêmes, mais qui libèrent par hydrolyse, chauffage ou autrement une quantité d'acide suffisante pour accélérer la réaction entre la cellulose et l'apprêt. Les sels à acidité latente sont surtout des sels d'ammonium, d'amines ou de métaux multivalents d'acides moyennement forts ou de préférence forts, tels que le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, le phosphate di-hydroxyéthylammonique, le chlorure d'hydroxyéthylammonium, le chlorure de 1 - hydroxy - 2 - méthylpropylammonium, le chlorure de magnésium, le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le nitrate de zinc et le chlorure de zircone. On choisit le catalyseur de la manière habituelle selon les conditions de mise en œuvre prévues. Dans certains cas, il est avantageux d'employer comme catalyseurs non des composés purs, mais des mélanges de plusieurs composés.

Les apprêts, les catalyseurs d'acétalisation et les adjuvants sont déposés sur la matière fibreuse de la manière habituelle, généralement à la dose de 5 % à 20 % en poids pour les apprêts, 0,005 % à 10 % en poids pour les catalyseurs et 1 % à 10 % en poids pour les adjuvants, par rapport au poids sec de la matière fibreuse.

En dehors des constituants déjà cités, le bain de traitement peut encore contenir d'autres constituants, dans la mesure où ils sont compatibles avec la dispersion primaire cationique de polyéthylène. Il s'agit surtout d'hydrofugeants tels que les émulsions de paraffine, qui peuvent contenir des sels de zirconium ou d'aluminium ou des résines synthétiques hydrofugeantes. On peut aussi ajouter des

émulsifiants non ioniques ou cationiques pour stabiliser les bains.

La matière fibreuse imprégnée peut être traitée selon le résultat cherché par l'un des modes opératoires décrits plus haut : les groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle de l'apprêt entrent alors en réaction.

Parmi les matières fibreuses qu'on peut apprêter par le procédé de l'invention figurent les fibres, les flocons, les rubans de carde et surtout les articles plats tels que les voiles de fibres liées et non liées, les tissus, les tricots et les articles tressés. La matière fibreuse peut être formée de fibres de cellulose pure naturelle ou régénérée, par exemple de coton, de lin, de rayonne ou de fibranne, ou de leurs mélanges entre elles ou avec d'autres fibres, par exemple avec la laine, la soie, les fibres d'esters de cellulose ou les fibres de polyamides synthétiques, de polyesters, de polyoléfines, de polyacrylonitrile ou de chlorure de polyvinyle.

Par rapport aux adjuvants employés jusqu'ici, les dispersions primaires cationiques de polyéthylène donnent une nette amélioration des propriétés techniques, surtout de l'angle de froissement à sec et à l'état humide, de la résistance au déchirement et de l'« indice Monsanto » de la matière fibreuse apprêtée. De plus, on peut ajouter au bain d'apprêtage des produits sensibles aux substances tensio-actives anioniques, en particulier des émulsions hydrofugeantes à base de paraffine.

Dans les exemples qui suivent, les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1. — On imprègne un tissu de coton (échantillon 1) à 105 g/m² avec un bain aqueux contenant 6,25 % de N,N' - bis - hydroxyméthyl - hexahydropyrimidine - 2 - one, 2 % de chlorure de magnésium (Cl₂Mg.6H₂O), 0,2 % du produit d'addition de 7 molécules d'oxyde d'éthylène sur 1 molécule d'iso - octylphénol et 5 % d'une dispersion primaire cationique de polyéthylène à 30 %.

On imprègne le même tissu (échantillon 2) avec un bain aqueux identique au précédent, sauf que la dispersion primaire cationique de polyéthylène est remplacée par 5 % d'une dispersion primaire anionique de polyéthylène à 30 % du commerce.

On essore les échantillons à 80 % d'imprégnation, on sèche et on chauffe à 155 °C pendant 5 minutes. Les échantillons apprêtés ont les propriétés suivantes :

(Voir tableau page 4)

L'échantillon 1, apprêté selon l'invention, a une meilleure résistance au déchirement et une meilleure tenue au froissement que l'échantillon 2, apprêté par le procédé usuel.

Exemple 2. — On partage un échantillon de coton (popeline) à 120 g/m² en trois échantillons. On laisse l'échantillon 1 tel quel. On imprègne

TABLEAU I

Echantillon	1	2
Angle de défroissement à sec :		
chaîne	269 °	239 °
trame	253 °	230 °
Angle de défroissement à l'état humide :		
chaîne	279 °	271 °
trame	257 °	255 °
Indice Monsanto	5 °	4-5 °
Résistance au déchirement Elmendorf, g	688	624

l'échantillon 2 avec un bain aqueux contenant 7,5 % de N,N' - bis - hydroxyméthyl - hexahydropyrimidine - 2 - one et 2,5 % de chlorure de magnésium ($\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). On imprègne l'échantillon 3 avec un bain similaire contenant en outre 4 % de la dispersion primaire cationique de polyéthylène de l'exemple 1. On essore les échantillons 2 et 3 à 80 % d'imprégnation, on sèche et on chauffe à 150 °C pendant 5 minutes.

Les échantillons ont les propriétés techniques suivantes :

TABLEAU II

Echantillon	1	2	3
Angle de défroissement à sec (moyenne chaîne + trame)	60 °	245 °	260 °
Angle de défroissement à l'état humide (moyenne chaîne + trame)	70 °	240 °	245 °
Résistance au déchirement Elmendorf, g	1 450	890	1 150

Exemple 3. — On partage en trois échantillons un croisé de coton à 185 g/m². On laisse l'échantillon tel quel. On imprègne l'échantillon 2 avec un bain contenant 3,5 % de N,N' - bis - hydroxyméthyl - 4,5 - dihydroxy - imidazolidine - 2 - one, 1 % de chlorure de magnésium ($\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 6 % d'une émulsion de paraffine du commerce sans émulsifiant contenant un sel de zirconium, et 6 % d'une émulsion de paraffine du commerce à émul-

sifiant cationique, contenant une résine préparée selon l'exemple 2 du brevet allemand n° 1.116.401. On imprègne l'échantillon 3 avec un bain similaire, mais contenant en outre 4 % de la dispersion primaire cationique de polyéthylène de l'exemple 1. On essore les échantillons 2 et 3 à 80 % d'imprégnation, on sèche et on chauffe à 155 °C pendant 5 minutes.

Les échantillons ont les propriétés techniques suivantes :

TABLEAU III

Echantillon	1	2	3
Angle de défroissement à sec (moyenne chaîne + trame)	70 °	225 °	235 °
Angle de défroissement à l'état humide (moyenne chaîne + trame)	80 °	220 °	230 °
Résistance au déchirement Elmendorf, g	>1600	1 150	1 320
Effet hydrofugeant Bundesman :			
Absorption d'eau, %	63	20	16
Pénétration, cm ³	250	15	5
Effet de perlage	1	4,5	5

RÉSUMÉ

Procédé d'apprêtage des matières fibreuses celluloses par imprégnation avec un bain aqueux qui contient au moins un composé défini de bas poids moléculaire contenant des groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle, au moins un catalyseur d'acétalisation et une dispersion de polyéthylène, et par réaction des groupes N - hydroxyméthyle et/ou N - alcoxyméthyle les uns sur les autres, sur d'autres groupes des composés qui les contiennent et/ou sur la cellulose, caractérisé par l'emploi comme dispersion de polyéthylène d'une dispersion primaire cationique de polyéthylène.

Société dite :
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

BLÉTRY